

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Oktober 2005 (27.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/100453 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08J 3/03**,
C08L 83/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/003960

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. April 2005 (14.04.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 018 283.3 15. April 2004 (15.04.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **WACKER-CHEMIE GMBH** [DE/DE]; Hanns-Sei-
del-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHRÖCK, Robert**
[DE/DE]; Josef-Bruckmayer-Str.3, 84503 Altötting (DE).
SCHNEIDER, Otto [DE/DE]; Carl-Bosch-Str.6, 84489
Burghausen (DE).

(74) Anwälte: **FRITZ, Helmut** usw.; c/o Wacker-Chemie
GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PROCESS FOR THE CONTINUOUS PREPARATION OF SILICONE EMULSIONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON SILICON EMULSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to a process for the continuous preparation of aqueous emulsions containing an organosilicon compound (A), an emulsifier (B) and water (C), wherein an amount of each of the components organosilicon compound (A), emulsifier (B) and water (C) is continuously added to a first high-shear mixer in which a high-viscosity phase of a silicone emulsion is formed, and wherein further components selected from organosilicon compound (A), emulsifier (B) and water (C) are added in a second high-shear mixer, the process being controlled by the pressures and temperatures measured immediately downstream of the mixers.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von wässrigen Emulsionen, die Organosiliciumverbindung (A), Emulgator (B) und Wasser (C) umfassen, bei dem jeweils ein Teil der Komponenten Organosiliciumverbindung (A), Emulgator (B) und Wasser (C) kontinuierlich einem ersten hochscherenden Mischer zugeführt werden in welchem eine hochviskose Phase einer Siliconemulsion gebildet wird, und in einem zweiten hochscherenden Mischer weitere Komponenten, die ausgewählt werden aus Organosiliciumverbindung (A), Emulgator (B) und Wasser (C) zugemischt werden, wobei das Verfahren über die Drücke und Temperaturen geregelt wird, die direkt nach den Mixern gemessen werden.

WO 2005/100453 A1

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Silicon Emulsionen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen
5 Herstellung von wässrigen Silicon Emulsionen, wobei das
Verfahren über die Drücke und Temperaturen geregelt wird, die
direkt nach den Mischern gemessen werden.

Silicon Emulsionen sind als milchig-weiße Makroemulsionen in
10 Form w/o oder o/w Emulsionen sowie als opake bis transparente
Mikroemulsionen im Handel. Es sind Mischungen aus zumindest
einem wasserunlöslichen Siliconöl, -harz oder -elastomer,
mindestens einem Emulgator und Wasser. Zur Herstellung der
Emulsion werden diese Komponenten unter Anwendung von z.B.
15 Wärme und Kälte, mechanischer Scherung, die mittels engen
Spalten in Mischern erzeugt werden kann, miteinander vermischt
und dispergiert.

Die Silicon-Komponente der Emulsion kann in einer
20 vorgeschalteten Reaktion außerhalb der Emulgiereinheit
hergestellt werden und dann in der Emulgiereinheit dispergiert
werden. Oder die Silicon-Komponente der Emulsion kann in der
Emulgiereinheit selbst erzeugt werden (in-situ-Herstellung).
Kennzeichnend für die in-situ-Herstellung ist, dass kurz vor,
25 während oder kurz nach der Emulsionsherstellung eine chemische
Reaktion abläuft.

Typische Reaktionen zur in-situ-Herstellung bzw. Polymerisation
der Silicon-Komponente sind alle in der Siliconchemie
30 angewendeten Reaktionen, die zu Kettenverlängerung oder
Äquilibrierung führen, wie z.B. Polymerisations-,
Kondensations-, oder Polyadditionsreaktionen.

Bei der Herstellung von Silicon-Emulsionen unter Anwendung von Scherung wird typischerweise zuerst das Silicon mit mindestens einem Emulgator und einer kleinen Menge Wasser vermischt und einer hohen Scherung, z.B. in einem Rotor-Stator Mischer mit engen Spalten, ausgesetzt. Dabei entsteht typischerweise eine w/o-Emulsion mit sehr hoher Viskosität, die als so genannte „steife Phase“ bezeichnet wird. Die Viskosität dieser steifen Phase ist sehr stark scherabhängig. Diese steife Phase wird dann langsam mit Wasser bis zum Inversionspunkt verdünnt. Am Inversionspunkt wird aus der w/o eine o/w Emulsion. Die Ausbildung der steifen Phase, sowie die Art der Verdünnung mit Wasser bis zur gewünschten Endkonzentration der Emulsion bestimmt die Qualität der Emulsion. Unter Qualität der Emulsion sind insbesondere die Teilchengröße, die Verteilung der Teilchengröße, die Lagerstabilität sowie die Toleranz der Emulsion gegenüber Erwärmung und/oder Abkühlung, Erschütterungen, Änderung des pH-Wertes, Änderung des Salzgehaltes usw. zu verstehen.

Die o.g. Herstellung von Siliconemulsionen mittels Scherung kann Batch-weise oder kontinuierlich erfolgen.

US 5 806 975 beschreibt eine Apparatur und die Methode, um hochviskose Silicone in einem Extruder-artigen Gerät zu emulgieren.

US 5 563 189 beansprucht die 2-stufige, kontinuierliche Emulsionsherstellung, wobei in der ersten Stufe eine Emulsion mit hohem Festgehalt hergestellt wird, die dann in einem 2. Schergerät mit zusätzlichem Wasser auf die gewünschte Endkonzentration verdünnt wird.

EP 874 017 beansprucht eine Methode zur Herstellung von Silicon-in-Wasser-Emulsionen, wobei zumindest ein Polysiloxan, ein weiteres Siloxan das mit dem zuerst genannten mittels Kettenverlängerung reagiert sowie einem Metallkatalysator
5 dafür, ferner ein Emulgator und Wasser kontinuierlich vermischt und emulgiert werden.

WO 02/42360 beschreibt die kontinuierliche Herstellung von Emulsionen mittels eines oder mehreren scherenden Mixern, wobei
10 das Siloxan, der Emulgator und das Wasser zur Ausbildung einer steifen Phase dem Mixer durch eine Leitung zugeführt wird und der Druck am Einlass des Mixers auf 20% konstant gehalten wird.

15 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von wässrigen Emulsionen, die Organosiliciumverbindung (A), Emulgator (B) und Wasser (C) umfassen, bei dem jeweils ein Teil der Komponenten Organosiliciumverbindung (A), Emulgator (B) und Wasser (C)
20 kontinuierlich einem ersten hochscherenden Mischer zugeführt werden in welchem eine hochviskose Phase einer Siliconemulsion gebildet wird,
und in einem zweiten hochscherenden Mischer weitere Komponenten, die ausgewählt werden aus Organosiliciumverbindung
25 (A), Emulgator (B) und Wasser (C) zugemischt werden, wobei das Verfahren über die Drücke und Temperaturen geregelt wird, die direkt nach den Mixern gemessen werden.

Es wurde gefunden, dass für die Qualität der Emulsionen von
30 Organosiliciumverbindungen der Druck und die Temperatur nach den hochscherenden Mixern bestimmend sind und durch die Regelung die Qualität der hergestellten Emulsionen deutlich verbessert werden kann. Die Regelung führt bei Mikroemulsionen

zu klareren Produkten mit kleinen Teilchengrößen. Bei Makroemulsionen werden deutlich geringere Teilchengrößen und verbesserte Lager- und Verdünnungsstabilitäten erreicht. Mit der Temperatursteuerung ist eine Steuerung der Teilchengrößen
5 möglich. Dieser Effekt wird durch die Druckregelung unterstützt.

Der Druck und die Temperatur werden für die jeweiligen Produkte auf einen Zielwert geregelt. Die Regelung des Drucks erfolgt
10 bevorzugt durch eine Druckhaltung nach dem zweiten hochscherenden Mischer und durch die Drehzahl bzw. Geometrie der hochscherenden Mischer. Die hochscherenden Mischer haben je nach Drehzahl eine unterschiedliche Förderleistung, was den Druck in der nachfolgenden Leitung beeinflusst. Die Regelung
15 der Temperatur erfolgt bevorzugt durch die Temperatur der Rohstoffe und die Drehzahl der Mischer. Je höher die Drehzahl der Mischer desto mehr Energie in Form von Mischenergie und Wärme wird zugeführt und umgekehrt. Als hochscherende Mischer sind beispielsweise geeignet Rotor-Stator-Mischer,
20 Hochgeschwindigkeitsrührer/Dissolver, Kolloidmühlen, Mikrokanäle, Membrane, Hochdruckhomogenisatoren und Strahldüsen, insbesondere Rotor-Stator-Mischer.

Für die Drücke und Temperaturen nach den Mixern ergeben sich
25 je nach Produkt und dessen Viskosität unterschiedliche Werte. Die Drücke betragen vorzugsweise 1 bis 10 bar. Die Temperaturen betragen vorzugsweise 5°C bis 100°C. Vorzugsweise sind Druck und die Temperatur im bzw. hinter dem ersten hochscherenden Mischer am höchsten, der die hochviskose Phase erzeugt.

30

Im ersten hochscherenden Mischer werden vorzugsweise mindestens 50, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% der Organosiliciumverbindung (A) zugemischt. Im ersten

hochscherenden Mischer werden vorzugsweise mindestens 60, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% des Emulgators (B) zugemischt.

5 Im Verfahren werden dem ersten hochscherenden Mischer Organosiliciumverbindung (A), Emulgator (B) und Wasser (C) z.B. mit stetig fördernden Pumpen wie Zentrifugalpumpen, Zahnradpumpen, Drehkolben- oder Drehspindelpumpen zugeführt. Für manche Emulsionen kann es vorteilhaft sein, dem ersten
10 hochscherenden Mischer bereits ein Gemisch von Emulgator (B) und Wasser (C) zuzuführen. Dazu kann ein weiterer hochscherender Mischer vor dem ersten hochscherenden Mischer angeordnet werden. Weiterhin können nach dem zweiten hochscherenden Mischer weitere Mischer, vorzugsweise ein oder
15 zwei Mischer die Emulsion verdünnen und fertig konfektionieren.

Neben Organosiliciumverbindung (A), Emulgator (B) und Wasser (C) können weitere Zusatzstoffe (Z) dem ersten oder zweiten hochscherenden Mischer zugeführt werden oder in weiteren
20 Mischern eingearbeitet werden. Vorzugsweise werden Zusatzstoffe (Z) im zweiten hochscherenden Mischer oder in weiteren Mischern eingearbeitet. Es ist auch möglich dem ersten hochscherenden Mischer, Mischungen von (A), (B) und (C) und sonstigen Zusatzstoffen (Z) zuzuführen, die z.B. in einem Vorratstank
25 vorgemischt werden.

Für bestimmte Produkte ist es vorteilhaft, einen weiteren hochscherenden Mischer nach dem zweiten hochscherenden Mischer in den Produktstrom einzubauen um eine höhere Scherung der
30 Emulsionen zu erreichen. Auch kann der Mischer zur Herstellung einer Voremulsion, Lösung oder Mischung von z.B. nicht vollständig wasserlöslichen Emulgatoren oder Verdickern mit Wasser verwendet werden.

In dem Verfahren können alle Silane und Organopolysiloxane als Organosiliciumverbindung (A) sowie deren Mischungen, Lösungen oder Dispersionen eingesetzt werden. Beispiele sind lineare Organopolysiloxane und Siliconharze. Unter Siliconharzen versteht man Produkte die nicht nur mono- und difunktionelle Siliciumeinheiten enthalten sondern auch tri- und tetrafunktionelle Siliciumeinheiten aufweisen.

- Die erfindungsgemäß hergestellten Emulsionen haben einen Gehalt an Organosiliciumverbindung (A) von mindestens 1% bis 98%, bevorzugt 5% bis 90%, besonders bevorzugt 9 bis 80%. Die Teilchengrößen variieren von 1 nm bis 1000 µm, bevorzugt von 5 nm bis 300 µm, besonders bevorzugt 10 nm bis 200 µm. Die pH-Werte können von 1 bis 14 variieren, bevorzugt 2 bis 10, besonders bevorzugt 3 bis 9.

Organosiliciumverbindung (A) ist vorzugsweise bei 25°C flüssig und weist vorzugsweise Viskositäten von 0,5 bis 500 000 mPa·s, insbesondere 2 bis 80 000 mPa·s auf.

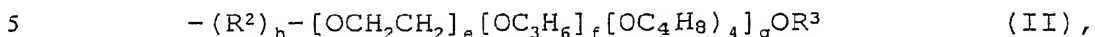
Beispiele für Organosiliciumverbindungen sind Organosiliciumverbindungen, die Einheiten der allgemeinen Formel I



enthalten, wobei

- R ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, zweiwertigen oder dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 200 Kohlenstoffatomen, der mit Halogen-, Amin-, Ammonium-, Mercapto-, Acrylat- oder Maleinimidgruppen substituiert sein kann,
- X ein Chloratom, einen Rest der Formel -O-, wobei als Ausgleich der Ladungen Protonen und/oder organische bzw.

anorganische ionische Substanzen vorhanden sein können,
einen Rest der allgemeinen Formel $-OR^1$ oder einen Rest der
allgemeinen Formel II



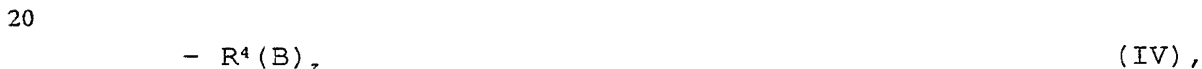
wobei

R^1 ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1
bis 200 Kohlenstoffatomen, der durch ein oder mehrere
10 gleiche oder verschiedene Heteroatome, die ausgewählt
werden aus O, S, N und P, unterbrochen sein kann,

R^2 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 200
Kohlenstoffatomen, der durch ein oder mehrere Gruppen der
Formeln $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-C(O)NR^1$, $-NR^1-$, $-N^+HR^1-$, $-O-$, $-S-$
15 unterbrochen und/oder mit F, Cl oder Br substituiert sein
kann,

R^3 eine Bedeutung von R^1 haben kann, oder einen Rest der
Formeln $-C(O)R^1$ oder $-Si(R^1)_3$,

A einen Rest der allgemeinen Formel IV

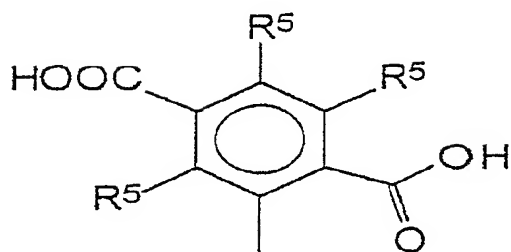
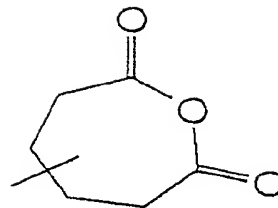
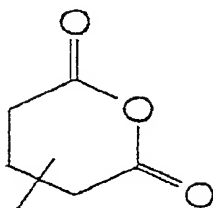
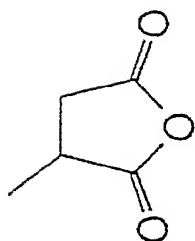
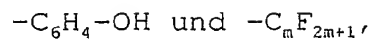


wobei

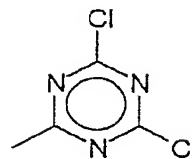
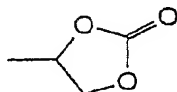
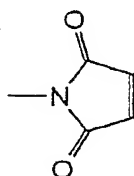
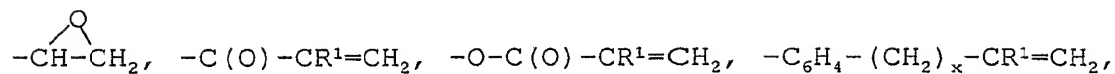
R^4 einen zwei- drei- oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest
25 mit 1 bis 200 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch ein
oder mehrere Gruppen der Formeln $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-C(O)NR^5$, $-NR^5-$, $-N^+HR^5-$, $-N^+R^5R^5-$, $-O-$, $-S-$, $-(HO)P(O)-$ oder
 $-(NaO)P(O)-$ unterbrochen und/oder mit F, Cl oder Br
substituiert sein kann, wobei

30 R^5 ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1
bis 200 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch ein oder
mehrere Gruppen der Formeln $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-C(O)NR^5$, $-NR^5-$, $-N^+HR^5-$, $-N^+R^5R^5-$, $-O-$ oder $-S-$ unterbrochen und/
oder mit F, Cl oder Br substituiert sein kann,

35 B eine Bedeutung von R^5 haben kann oder einen Rest, der
ausgewählt wird aus $-COO^-$, $-SO_3^-$, $-OPO_3H_{y^{12-71}}-$, $-N^+R^5R^5R^5$, $-P^+R^5R^5R^5$, $-NR^5R^5$, $-OH$, $-SH$, F, Cl, Br, $-C(O)H$, $-COOH$, $-SO_3H$,



5



x eine ganze Zahl von 1-20,

10 **y** die Werte 0 oder 1,

z je nach Wertigkeit von **R⁴** die Werte 1, 2 oder 3,

h die Werte 0 oder 1,

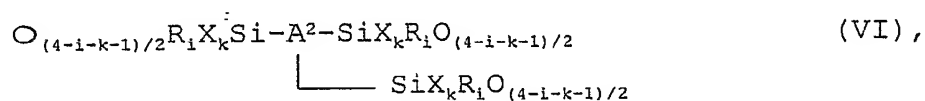
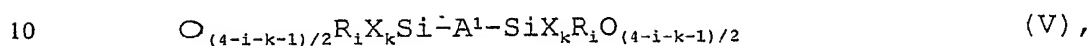
m eine ganze Zahl von 1-20,

a, **b** und **c** jeweils die Werte 0, 1, 2, 3, oder 4 und die

15 Summe **a + b + c** kleiner oder gleich 4 und

e, **f** und **g** jeweils eine ganze Zahl von 0-200 bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Summe **e + f + g** > 1 ist.

Als Ausgleich der Ladungen in den Resten **A**, **R** und **X** können gegebenenfalls Protonen und/oder organische bzw. anorganische ionische Substanzen vorhanden sein, wie z.B. Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-Ionen, Halogenid-, Sulfat-, Phosphat-, Carboxylat-, Sulfonat-, Phosphonat-Ionen. Weiterhin können die Organosiliciumverbindungen gegebenenfalls Einheiten der allgemeinen Formeln (V) und (VI) enthalten,



wobei

15 **A²** einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 200 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch Reste der Formeln $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-C(O)NR^5$, $-NR^5-$, $-N^+HR^5-$, $-N^+R^5R^5-$, $-O-$, $-S-$, $-N-$ oder $-N^+R^5-$ unterbrochen und/oder mit F, Cl oder Br substituiert sein kann,

20 A^1 einen zweiwertigen Rest R^2 darstellt,
i und k jeweils die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten, mit der
Maßgabe $i + k < 3$ und

\mathbf{R} und \mathbf{X} die oben angegebenen Bedeutungen haben.

25 Die vorstehend aufgeführten Kohlenwasserstoffreste R, R¹, R²,
R³, R⁴, R⁵, A¹ und A² können gesättigt, ungesättigt, linear,
cyclisch, aromatisch oder nichtaromatisch sein.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R sind Alkylreste, wie der
30 Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-,
iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-,
tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest;
Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-
Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-
35 Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest;

Decylrest~~e~~, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

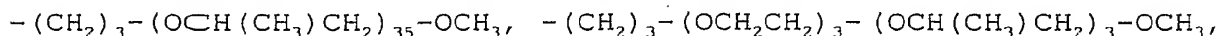
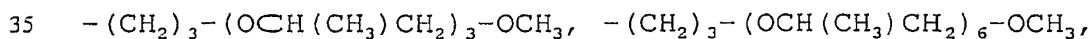
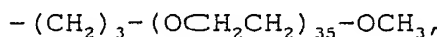
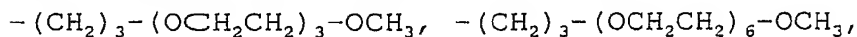
Bevorzugt sind das Wasserstoffatom oder der Methyl-, Ethyl-, Octyl- und Phenylrest, besonders bevorzugt sind das Wasserstoffatom oder der Methyl- und Ethylrest.

Beispiele für halogenierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

Beispiele für Rest R¹ sind die für Rest R gleich Alkylreste angegebenen Beispiele sowie der Methoxyethyl- und der Ethoxyethylrest, wobei es sich bei Rest R¹ bevorzugt um Alkylreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die durch Sauerstoffatome unterbrochen sein können, besonders bevorzugt um den Methyl- und den Ethylrest handelt.

Beispiele für organische oder anorganische Substanzen zum Ausgleich der Ladungen für X = -O⁻ sind, Alkali- und Erdalkalitionen, Ammonium- und Phosphoniumionen sowie ein- zwei- oder dreiwertige Metallionen, bevorzugt sind Alkalitionen, besonders bevorzugt Na⁺ und K⁺.

Beispiele für Reste X sind der Methoxy- bzw. der Ethoxyrest und der allgemeinen Formel (II), wie



- (CH₂)₃ - (OCH₂CH₂)₆ - (OCH(CH₃)CH₂)₆ - OCH₃,
- (CH₂)₃ - (OCH₂CH₂)₃₅ - (OCH(CH₃)CH₂)₃₅ - OCH₃,
- (CH₂)₃ - (OCH₂CH₂)₃ - OSi(CH₃)₃, - (CH₂)₃ - (OCH₂CH₂)₆ - OSi(CH₃)₃,
- (CH₂)₃ - (OCH₂CH₂)₃₅ - OSi(CH₃)₃,
- 5 - (CH₂)₃ - (OCH₂CH₂)₃ - OC(O)CH₃, - (CH₂)₃ - (OCH₂CH₂)₆ - OC(O)CH₃,
- (CH₂)₃ - (OCH₂CH₂)₃₅ - OC(O)CH₃,
- (OCH₂CH₂)₃ - OH, - (OCH₂CH₂)₆ - OH, - (OCH₂CH₂)₃₅ - OH,
- (OCH(CH₃)CH₂)₃ - OH, - (OCH(CH₃)CH₂)₆ - OH,
- (OCH(CH₃)CH₂)₃₅ - OH, - (OCH₂CH₂)₃ - (OCH(CH₃)CH₂)₃ - OH,
- 10 - (OCH₂CH₂)₆ - (OCH(CH₃)CH₂)₆ - OH,
- (OCH₂CH₂)₃₅ - (OCH(CH₃)CH₂)₃₅ - OH;
- (OCH₂CH₂)₁₈ - (O(CH₂)₄)₁₈ - OH
- (OCH₂CH₂)₃ - OCH₃, - (OCH₂CH₂)₆ - OCH₃, - (OCH₂CH₂)₃₅ - OCH₃,
- (OCH(CH₃)CH₂)₃ - OCH₃, - (OCH(CH₃)CH₂)₆ - OCH₃,
- 15 - (OCH(CH₃)CH₂)₃₅ - OCH₃, - (OCH₂CH₂)₃ - (OCH(CH₃)CH₂)₃ - OCH₃,
- (OCH₂CH₂)₆ - (OCH(CH₃)CH₂)₆ - OCH₃,
- (OCH₂CH₂)₃₅ - (OCH(CH₃)CH₂)₃₅ - OCH₃,
- (OCH₂CH₂)₃ - OSi(CH₃)₃, - (OCH₂CH₂)₆ - OSi(CH₃)₃,
- (OCH₂CH₂)₃₅ - OSi(CH₃)₃,
- 20 - (OCH₂CH₂)₃ - OC(O)CH₃, - (OCH₂CH₂)₆ - OC(O)CH₃,
- (OCH₂CH₂)₃₅ - OC(O)CH₃,
- (OCH₂CH₂)₃ - OH, - (OCH₂CH₂)₆ - OH, - (OCH₂CH₂)₃₅ - OH,
- (OCH(CH₃)CH₂)₃ - OH, - (OCH(CH₃)CH₂)₆ - OH,
- (OCH(CH₃)CH₂)₃₅ - OH, - (OCH₂CH₂)₃ - (OCH(CH₃)CH₂)₃ - OH,
- 25 - (OCH₂CH₂)₆ - (OCH(CH₃)CH₂)₆ - OH,
- (OCH₂CH₂)₃₅ - (OCH(CH₃)CH₂)₃₅ - OH und
- (OCH₂CH₂)₁₈ - (O(CH₂)₄)₁₈ - OH.

Beispiele für Reste R² sind lineare oder verzweigte,

- 30 substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste mit
- vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei gesättigte oder

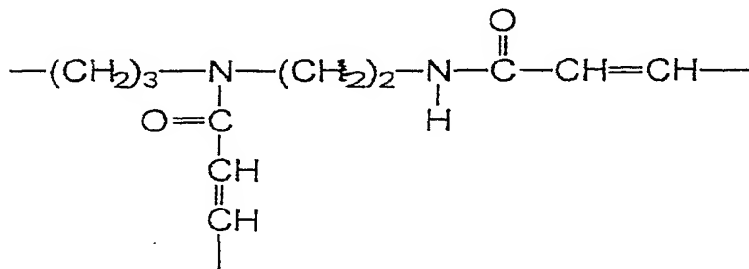
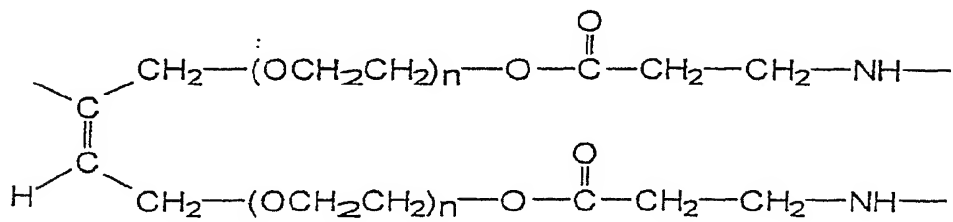
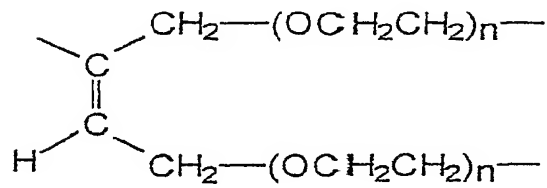
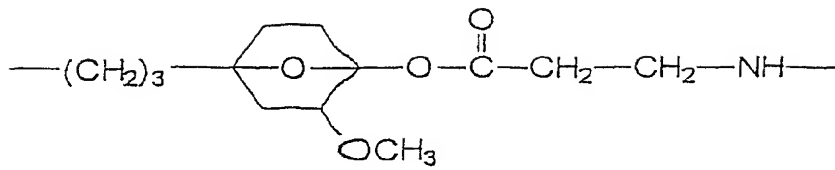
ungesättigte Alkylenreste bevorzugt sind und der Ethylen- oder der Propylenrest besonders bevorzugt sind.

Beispiele für Reste R^3 sind die für R gleich Alkylrest oder Arylrest angegebenen Beispiele und Reste der Formel $-C(O)R^1$ oder $-Si(R^1)_3$, wobei der Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butyl- sowie Trialkylsilyl- und $-C(O)$ -Alkylrest bevorzugt und der Methyl, Butyl -, $-C(O)-CH_3$ und der Trimethylsilylrest besonders bevorzugt sind.

10

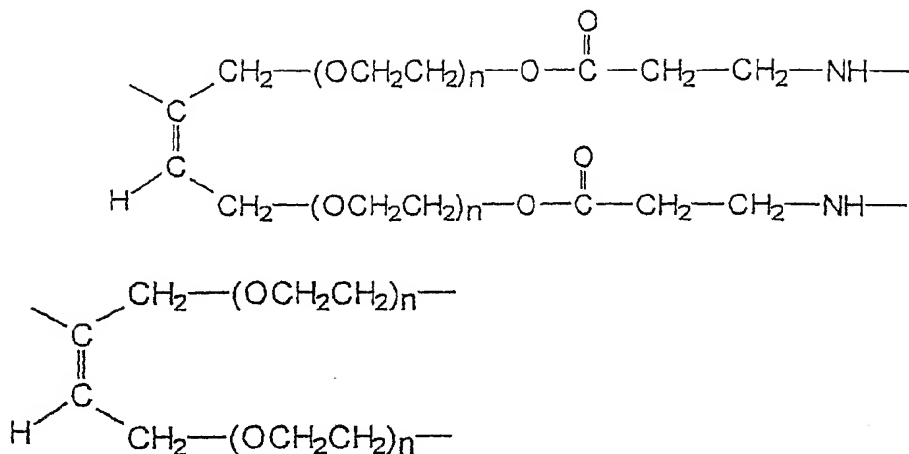
Beispiele für R^4 sind Reste der Formeln

- $(CH_2)_3-$
- $(CH_2)_3-O-CH_2-$
- $(CH_2)_3-O-(CH_2-CH_2O)_n-$
- 15 - $(CH_2)_3-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$
- $(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-$
- $(CH_2)_3-NH-C(O)-$
- $(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-C(O)-O-$
- $(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-C(O)-O-(CH_2)_2-$
- 20 - $(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH-C(O)-CH=CH-$
- $(CH_2)_3-NH-C(O)-CH=CH-$
- $(CH_2)_3-C_6H_4-$



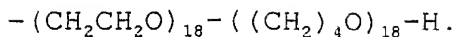
Bevorzugt für R^4 sind Reste der Formeln

- $$\begin{aligned} 5 \quad & -(\text{CH}_2)_3- \\ & -(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2- \\ & -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2- \end{aligned}$$



Besonders bevorzugt als R^4 sind $-(\text{CH}_2)_3-$ und $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-}(\text{CH}_2)_2-$.

- 5 Beispiele für R^5 sind die vorstehend bei R aufgeführten Alkyl- und Arylreste und Reste der Formeln
- $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$
- $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6-\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{35}-\text{CH}_3$,
- $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH}_3$, $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_6-\text{CH}_3$,
- 10 $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{35}-\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH}_3$,
- $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_5-\text{CH}_3$,
- $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{10}-\text{CH}_3$,
- $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{35}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$,
- $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_5-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$,
- 15 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{10}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$,
- $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{35}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$,
- $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_5-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$,
- $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{10}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$,
- $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{H}$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6-\text{H}$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{35}-\text{H}$,
- 20 $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_3-\text{H}$, $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_6-\text{H}$,
- $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{35}-\text{H}$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_3-\text{H}$,
- $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_5-\text{H}$,
- $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{10}-\text{H}$ und



Bevorzugt sind das Wasserstoffatom und die für R angegebenen Beispiele, besonders bevorzugt sind das Wasserstoffatom und
 5 Alkylreste.

Beispiele für Reste B sind $-\text{COONa}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$ und insbesondere $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{CH}_3$, $-\text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_{11})$ und $-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, wobei $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{CH}_3$ und $-\text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_{11})$ besonders
 10 bevorzugt sind.

Beispiele für A^1 sind lineare oder verzweigte, zweiwertige Alkylreste mit vorzugsweise 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder Reste der Formeln
 15 $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{NR}^5-(\text{CH}_2)_3-$
 $-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_f-(\text{CH}_2)_3-$
 $-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_f-$

Beispiel für A^2 ist $\text{N}[(\text{CH}_2)_3-]_3$.

20

Organosiliciumverbindungen (A) können auch während des Verfahrens aus Rohprodukten gebildet werden.

Bevorzugte Beispiele für Organosiliciumverbindungen (A) sind
 25 lineare Trimethylsilyl- oder Hydroxy-Dimethylsilyl-endständige Polydimethylsiloxane, wie z.B.
 Öle der Viskosität 50 mPas mit
 96,5 Mol% $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ und 3,5 Mol% $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ oder
 96,5 Mol% $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ und 3,5 Mol% $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{1/2}$;
 30 Öle der Viskosität 100 mPas mit
 98 Mol% $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ und 2 Mol% $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ oder
 98 Mol% $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ und 2 Mol% $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{1/2}$;
 Öle der Viskosität 1000 mPas mit

99,2 Mol% $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ und 0,8 Mol% $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ oder

99,2 Mol% $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ und 0,8 Mol% $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{1/2}$;

Öle der Viskosität 12500 mPas mit

99,63 Mol% $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ und 0,37 Mol% $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ oder

5 99,63 Mol% $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ und 0,37 Mol% $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{1/2}$;

Öle der Viskosität 100000 mPas mit

99,81 Mol% $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ und 0,19 Mol% $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ oder

99,81 Mol% $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ und 0,19 Mol% $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{1/2}$.

10 Bevorzugte Beispiele für harzartige Organosiliciumverbindungen

(A) sind Methyl-Ethoxy-Harze, z.B. der Formel

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{0,8}(\text{O})_{1,1}$; Methylharze, z.B. mit 80 Mol% $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ und

20 Mol% $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ und einer Molmasse von ca. 5000g/Mol oder 98

Mol% $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ und 2 Mol% $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ und einer Molmasse von ca.

15 5000g/Mol.

Falls die Organosiliciumverbindung (A) selbst als Emulgator wirkt, dann können Organosiliciumverbindung (A) und Emulgator (B) identisch sein. Dann kann auf den Zusatz von separatem

20 Emulgator (B) verzichtet werden.

Bei dem Bestandteil (B) der Emulsionen handelt es sich bevorzugt um kommerziell erwerbbare und gut untersuchte Emulgatoren, wie z.B. Sorbitanester von Fettsäuren mit 10 bis

25 22 Kohlenstoffatomen; Polyoxyethylensorbitanestern von

Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen und bis zu 35

Prozent Ethylenoxidgehalt; Polyoxyethylensorbitolestern von

Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen;

Polyoxyethylenderivate von Phenolen mit 6 bis 20

30 Kohlenstoffatomen am Aromaten und bis zu 95 Prozent

Ethylenoxidgehalt; Fettamino- und Amidobetaine mit 10 bis 22

Kohlenstoffatomen; Polyoxyethylenkondensate von Fettsäuren oder

Fettalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit bis zu 95

Prozent Ethylenoxidgehalt; ionische Emulgatoren; wie Alkylarylsulfonate mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe; Fettsäureseifen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen; Fettsulfate mit 8 bis 22 Kohlenstoffatome; Alkylsulfonate mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen; Alkalimetallsalze von Dialkylsulfosuccinaten; Fettaminoxide mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen; Fettimidazoline mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen; Fettamidosulfobetaine mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen; quarternäre Emulgatoren, wie Fettammoniumverbindungen mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen; Fettmorpholin oxide mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen; Alkalimetallsalze von carboxylierten, ethoxylierten Alkoholen mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen und bis zu 95 Prozent Ethylenoxid; Ethylenoxidkondensate von Fettsäuremonoestern des Glycerins mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen und bis zu 95 Prozent Ethylenoxid; Mono- oder Diethanolamide von Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen; Phosphatester; Organosiliciumverbindungen (A), die Einheiten der allgemeinen Formel I aufweisen, bei denen X einen Rest der allgemeinen Formel II bedeutet und c mindestens 1 ist.

Wie auf dem Gebiet der Emulgatoren wohl bekannt, können die Gegenionen im Falle von anionischen Emulgatoren Alkalimetalle, Ammoniak oder substituierte Amine, wie Trimethylamin oder Triethanolamin, sein. Normalerweise sind Ammonium-, Natrium- und Kaliumionen bevorzugt. Im Falle von kationische Emulgatoren ist das Gegenion ein Halogenid, Sulfat oder Methylsulfat. Chloride sind die zumeist industriell verfügbaren Verbindungen.

Die obengenannten Fettstrukturen stellen üblicherweise die lipophile Hälfte der Emulgatoren dar. Eine übliche Fettgruppe ist eine Alkylgruppe natürlichen oder synthetischen Ursprungs. Bekannte ungesättigte Gruppen sind die Oleyl-, Linoleyl-,

Decenyl-, Hexadecenyl- und Dodecenylreste. Alkylgruppen können dabei cyclisch, linear oder verzweigt sein.

Andere mögliche Emulgatoren sind Sorbitolmonolaurat-

Ethylenoxidkondensate; Sorbitolmonomyristat-

5 Ethylenoxidkondensate; Sorbitolmonostearat-

Ethylenoxidkondensate; Dodecylphenol-Ethylenoxidkondensate;

Myristylphenol-Ethylenoxidkondensate; Octylphenyl-

Ethylenoxidkondensate; Stearylphenol-Ethylenoxidkondensate;

Laurylalkohol-Ethylenoxidkondensate; Stearylalkohol-

10 Ethylenoxidkondensate; Decylaminobetain; Cocoamidsulfobetain;

Olylamidobetain; Cocoimidazolin; Cocosulfoimidazolin;

Cetylimidazolin; 1-Hydroxyethyl-2-heptadecenyl-

imidazolin; n-Cocomorpholinoxid; Decyldimethylaminoxid;

Cocoamidodimethylaminoxid; Sorbitantristearat mit kondensierten

15 Ethylenoxidgruppen; Sorbitantrioleat mit kondensierten

Ethylenoxidgruppen; Natrium- oder Kaliumdodecylsulfat; Natrium- oder Kaliumstearylsulfat; Natrium- oder

Kaliumdodecylbenzolsulfonat; Natrium- oder

Kaliumstearylsulfonat; Triethanolaminsalz des Dodecylsulfates;

20 Trimethyldodecylammoniumchlorid;

Trimethylstearylammoniummethosulfat; Natriumlaurat; Natrium- oder Kaliummyristat.

Ebenso können bekanntermaßen anorganische Feststoffe als

25 Emulgatoren (B) eingesetzt werden. Dies sind z.B. Kieselsäuren oder Bentonite wie in EP 1017745 A oder DE 19742759 A beschrieben.

Bevorzugt sind die nicht ionischen Emulgatoren.

30 Der Bestandteil (B) kann aus einem o.g. Emulgatoren oder aus einem Gemisch zweier oder mehrerer o.g. Emulgatoren bestehen, er kann in reiner Form oder als Lösungen eines oder mehrerer

Emulgatoren in Wasser oder organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

Emulgatoren (B) werden in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an Organosiliciumverbindungen, (A) eingesetzt.

Zwischen dem zweiten und dritten Rotor Stator Mischer, sowie nach dem dritten Mischer können neben Wasser und Emulgatoren weitere Zusatzstoffe (Z), wie Silane, Säuren, Laugen, Biozide, Verdicker, Kieselsäuren und wasserlösliche Polysiloxane zugegeben werden.

Beispiele für Silane sind Vinyltris(methoxyethoxy)silan, Tetraethoxysilan, anhydrolysiertes Tetraethoxysilan, Methyltriethoxysilan, anhydrolysiertes Methyltriethoxysilan, Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan, Aminoethylaminopropyl(methyl)dimethoxysilan.

20

Das Verfahren wird beispielhaft anhand Figur 1 erläutert. Durch die Zuleitungen A, B, C, D werden mindestens ein Emulgator (B) oder eine Lösung eines Emulgators (B) und gegebenenfalls Wasser (C), gegebenenfalls ein oder mehrere Organosiliciumverbindungen (A) und Zusatzstoffe (Z) in die Zuleitung 1 kontinuierlich dosiert. In der Zuleitung 1 kann gegebenenfalls ein statisches Mischelement eingebaut sein um die Vermischung der Komponenten vor dem ersten hochscherenden Mischer 2 zu verbessern. Nach dem ersten Mischer 2 wird eine steife Phase erzeugt. Nach dem Mischer 2 sind ein Temperaturfühler 3 und ein Drucksensor 4 in die Leitung 5 eingebaut. Die vorgegebene Temperatur und der vorgegebene Druck in der Leitung 5 werden durch das Druckhalteventil 22 und die

25

30

Drehzahl des hochscherenden Mixers 2 festgelegt. Die Temperatur wird durch die Temperatur der Rohstoffe, die je nach Vorgabe temperiert werden, und durch die Drehzahl des Mixers geregelt. In die Zuleitung 5 können wieder kontinuierlich ein
5 oder mehrere Emulgatoren (B), ein oder mehrere Organosiliciumverbindungen (A), Wasser (C) und Zusatzstoffe (Z) zugegeben werden. Auch kann die Mischung bzw. feste Phase ohne Dosierung in den zweiten hochscherenden Mixer 6 überführt werden. Die Temperatur nach Mixer 6 wird durch den
10 Temperaturfühler 7 gemessen und mit der Temperatur der Rohstoffe und der Drehzahl des Mixers 6 geregelt. Der Druck nach Mixer 6 wird durch den Drucksensor 8 gemessen und mit dem Druckhalteventil 22 sowie der Drehzahl des Mixers 6 geregelt. Nach dem Mixer 6 können wieder ein oder mehrere
15 Emulgatoren (B), ein oder mehrere Organosiliciumverbindungen (A), Wasser (C) und Zusatzstoffe (Z) dosiert werden. Anschließend kann das Produkt in Leitung 24 über ein optional vorhandenes Ventil 9 und eine optional vorhandene Leitung 10 zum Mixer 13 geleitet werden oder weiter in Leitung 24 über
20 ein optional vorhandenes Ventil 17 dem hochscherenden Mixer 18 zugeführt werden. Auch hier können vor Mixer 13 Rohstoffe dosiert werden. Die Temperaturen und Drücke nach Mixer 13 und Mixer 18 werden wie vorher beschrieben von den Temperaturreglern 14 und 19 und den Drucksensoren 15 und 20
25 erfasst und wie vorher beschrieben geregelt. Wird der Weg des Produkts über Leitung 10 nicht genutzt, können im Mixer 13 Vormischungen oder Voremulsionen auf die beschriebene Weise hergestellt werden und dem Produkt vor Mixer 18 zugeführt werden. Die Temperatur und Druckregelung läuft analog. Nach
30 Mixer 18 können weitere Emulgatoren (B), Organosiliciumverbindungen (A), Wasser (C), Zusatzstoffe (Z) zugegeben werden. Desweiteren besteht die Möglichkeit nach dem Druckhalteventil 22 die Emulsion weiter mit Wasser zu

verdünnen, bevor das fertige Produkt in einen Tank oder ein Verkaufsgebinde gefüllt wird.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre
5 Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht
10 bezogen, alle Temperaturen 20°C und alle Drücke 1,013 bar (abs.). Alle Viskositäten werden bei 25°C bestimmt.

Beispiele

15 **Beispiel 1: Herstellung einer klaren Emulsion eines aminofunktionellen Polysiloxans.**

Dem Mischer 2 (4000 UPM) werden 16,25% aminofunktionelles Siliconöl (Wacker® Finish WR 1300) mit einer Temperatur von 40°C (die Temperatur wird auf ± 2 K geregelt), 1,60%
20 Isotridecylalkoholethoxylat mit durchschnittlich 8 EO (Arlypon® IT 8), 4,14% Isotridecylalkoholethoxylat mit durchschnittlich 5 EO (Lutensol® TO 5), 0,2% Essigsäure (80%ig) und 3,93% VE-Wasser (Temperatur 12°C, die Temperatur wird auf ± 2 K geregelt) zugeführt. Das Druckhalteventil 22 wird auf 4,5 bar
25 eingestellt. Zum Mischer 6 (3000 UPM) werden 3,6% vollentsalztes Wasser (VE-Wasser) (12°C, die Temperatur wird auf ± 2 K geregelt) dosiert. Mischer 13 wird nicht verwendet, das Produkt wird nach Mischer 6 dem Mischer 18 zugeführt. Nach Mischer 6 werden 66,9% VE-Wasser (12°C) und
30 Konservierungsmittel 0,08% (Kathon® LXE) zugegeben und Mischer 18 zugeführt (3000 UPM). Nach Mischer 18 werden 3,5% Glycerin dosiert.

Durch die gewählten Temperaturen und Prozessparameter ergibt sich nach Mischer 2 ein Druck von 3 bar und eine Temperatur von 43,5°C, nach Mischer 6 ein Druck von 3,1 bar und eine Temperatur von 50°C nach Mischer 18 ein Druck von 4,5 bar und eine Temperatur von 23°C. Diese Prozessparameter werden über ein Prozessleitsystem kontrolliert, dokumentiert und gesteuert und führen zu einer klaren Siliconemulsion mit einer Teilchengröße von 20 nm und einer Trübung von 10 ppm. Die Emulsion bleibt bei einer Lagertemperatur von 50°C über mehrere Monate stabil.

Vergleichsbeispiel 1 b:

Wählt man die analogen Prozessbedingungen wie unter Beispiel 1 angegeben, führt aber den Prozess nicht erfindungsgemäß durch, sondern dosiert das aminofunktionelle Siliconöl bei Raumtemperatur (20°C) so führt dies zu einem deutlichen Temperaturabfall am Mischer 2 (20 °C) und Mischer 6 (25°C), der Druck bleibt weitgehend unverändert. Das hergestellte Produkt zeigt eine deutlich größere Teilchengröße von 42 nm und eine Trübung von 23 ppm. In der Lagerung bei 50°C zeigt sich nach 3 Wochen eine Phasenseparation.

Beispiel 2: Herstellung einer Polyvinylalkohol stabilisierten Siliconharzemulsion

Zum Mischer 2 (4000 UPM) werden 35,3% Polyvinylalkohollösung (10%ig) (25°C, die Temperatur wird auf ± 2 K konstant gehalten) und 48,4 % einer Mischung aus Siliconharz (80 Mol% T-Einheiten 20 Mol% D-Einheiten, 20°C) mit einem OH terminierten Polydimethylsiloxan der Viskosität 30 mPas und 4,7% VE-Wasser (12°C) dosiert. Diese Mischung wird dem Mischer 6 zugeführt und im Mischer 6 (3000 UPM) nochmals geschert. Nach dem Mischer 6 werden 11,36% VE-Wasser (12°C) und 0,24% Konservierer (Rocima®

523) zugesetzt und die Mischung dem Mischer 18 (3000 UPM) zugeführt. Das Druckhalteventil 22 wird auf 2 bar eingestellt. Diese Prozessparameter führen nach Mischer 2 zu einem Druck von 2 bar und einer Temperatur von 33°C, nach Mischer 6 werden ebenfalls 2 bar und 35°C gemessen und nach Mischer 18 werden 2 bar und 36°C registriert. Mit den vorgegebenen Prozessparametern wird eine Emulsion erzeugt, die bei Raumtemperatur eine Lagerstabilität von 1 Jahr ohne Phasentrennung besitzt.

Vergleichsbeispiel 2b

Werden obige Prozessparameter ansonsten nicht verändert nur die Temperatur der Polyvinylalkohollösung nicht kontrolliert und nicht erfindungsgemäß auf 50 °C erhöht wird, erhöht sich die Temperatur nach Mischer 2 auf etwa 45 °C und entsprechend die Temperatur nach Mischer 6 und 22 auf 46°C. Das erhaltene Produkt zeigt schon nach 2 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur eine deutliche Abscheidung von Siliconharz.

Beispiel 3: Polykondensation in Emulsion

Dem Mischer 2 (4000UPM) werden 34,88% eines OH funktionellen Polydimethylsiloxans (15°C) mit einer Viskosität von etwa 30 mPas und 3,7% eines Isotridecylalkohol ethoxylates mit 10 EO Einheiten (80%ige Lösung in Wasser) und 4,5% VE-Wasser und 3% Dodecylbenzolsulfonsäure zugeführt. Diese Mischung wird dem Mischer 6 (3000 UPM) zugeführt und dort nochmals durchgearbeitet. Die Mischung wird Mischer 18 zugeführt und vor dem Mischer 18 (3000 UPM) werden 40,43% VE-Wasser und 0,08% Konservierer (Kathon® LXE) dosiert.

Das Druckhalteventil 22 wird auf 3 bar eingestellt. Diese Mischung wird anschließend für eine mittlere Verweilzeit von 7,5 Stunden in einem Behälter gelagert. Dort findet eine sauer katalysierte Kondensation des Polydimethylsiloxans statt.

Nach 7,5 Stunden werden 2,1% Triethanolamin (80%ig) und 11,27% VE-Wasser zugegeben. Damit wird die Säure neutralisiert und die Reaktion beendet.

Bei dem erfindungsgemäß geführten Verfahren werden nach Mischer
5 2, 3 bar und 26°C gemessen. Nach Mischer 6 werden 2 bar und 37°C erreicht und nach Mischer 18, 27°C. Dies führt zu einer feinteiligen Siliconemulsion (150 nm) mit einer Ölviskosität von 100.000 mPas. Die Lagerstabilität der Emulsion ist länger als 2 Jahre.

10

Vergleichsbeispiel 3b

Werden in dem nicht erfindungsgemäßen Verfahren alle Parameter unverändert belassen und die Temperatur des Polydimethylsiloxans bei 25°C gefahren, so ergibt sich eine
15 Emulsion, welche eine vergleichbare Teilchengröße (154 nm), aber nur eine zu niedrige Ölviskosität von 60.000 mPas hat.

Patentansprüche :

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von wässrigen Emulsionen, die Organosiliciumverbindung (A), Emulgator (B) und Wasser (C) umfassen, bei dem jeweils ein Teil der Komponenten Organosiliciumverbindung (A), Emulgator (B) und Wasser (C) kontinuierlich einem ersten hochscherenden Mischer zugeführt werden in welchem eine hochviskose Phase einer Siliconemulsion gebildet wird, und in einem zweiten hochscherenden Mischer weitere Komponenten, die ausgewählt werden aus Organosiliciumverbindung (A), Emulgator (B) und Wasser (C) zugemischt werden, wobei das Verfahren über die Drücke und Temperaturen geregelt wird, die direkt nach den Mixern gemessen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Regelung des Drucks durch eine Druckhaltung nach dem zweiten hochscherenden Mischer und durch die Drehzahl der hochscherenden Mischer erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, bei dem die Regelung der Temperatur durch die Temperatur der Rohstoffe und die Drehzahl der Mischer erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem die Organosiliciumverbindung (A) bei 25°C flüssig ist und Viskositäten von 0,5 bis 500 000 mPa·s aufweist.

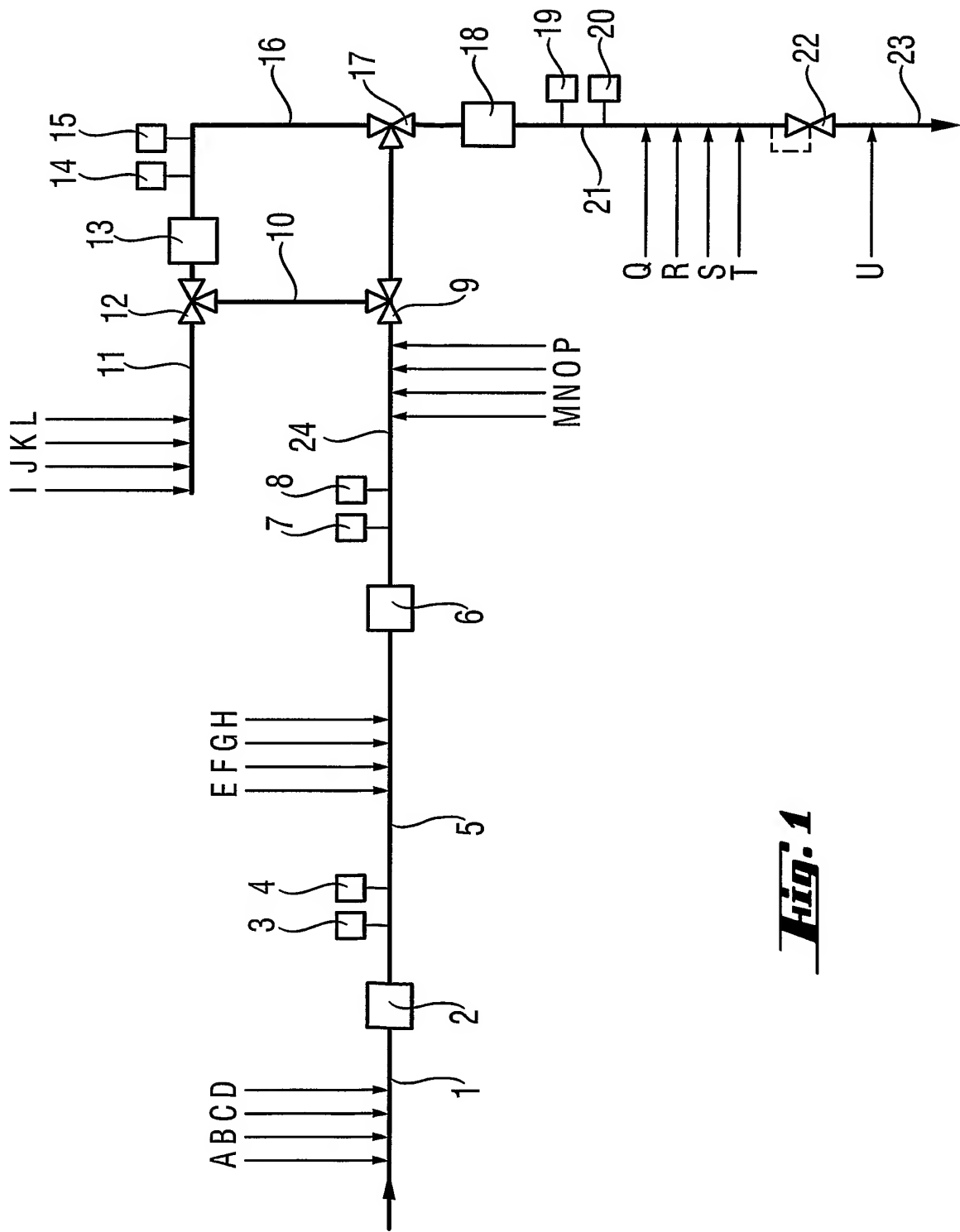


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/003960

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J3/03 C08L83/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 915 122 A (DOW CORNING CORPORATION) 12 May 1999 (1999-05-12) paragraph '0037!	1-4
A	WO 02/42360 A (DOW CORNING S.A; SCHI ROSI, HENRI; LATOUR, DIMITRI; VANDERVEKEN, DIDIER) 30 May 2002 (2002-05-30) cited in the application claims; examples	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
25 July 2005		01/08/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kolitz, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/003960

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0915122	A	12-05-1999	DE	69809373 D1	19-12-2002
			DE	69809373 T2	04-09-2003
			EP	0915122 A1	12-05-1999
			JP	11193349 A	21-07-1999
<hr/>					
WO 0242360	A	30-05-2002	AU	2487902 A	03-06-2002
			WO	0242360 A2	30-05-2002
			EP	1352011 A2	15-10-2003
			EP	1447423 A1	18-08-2004
			JP	2004514755 T	20-05-2004
			US	2005038179 A1	17-02-2005
<hr/>					

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003960

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J3/03 C08L83/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 915 122 A (DOW CORNING CORPORATION) 12. Mai 1999 (1999-05-12) Absatz '0037! -----	1-4
A	WO 02/42360 A (DOW CORNING S.A.; SCHIROSI, HENRI; LATOUR, DIMITRI; VANDERVEKEN, DIDIER) 30. Mai 2002 (2002-05-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-4

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Juli 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/08/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kolitz, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003960

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0915122 A	12-05-1999	DE 69809373 D1	19-12-2002
		DE 69809373 T2	04-09-2003
		EP 0915122 A1	12-05-1999
		JP 11193349 A	21-07-1999
WO 0242360 A	30-05-2002	AU 2487902 A	03-06-2002
		WO 0242360 A2	30-05-2002
		EP 1352011 A2	15-10-2003
		EP 1447423 A1	18-08-2004
		JP 2004514755 T	20-05-2004
		US 2005038179 A1	17-02-2005